

⑬Int. Cl.²
C 09 B 25/00識別記号 ⑭日本分類
23 A 0庁内整理番号
6859-4H

⑮公開 昭和54年(1979)7月10日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑯メチン染料

⑰特 願 昭53-150129

⑱出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ⑲1977年12月7日⑳西ドイツ
(DE)㉑P2754403.2㉒発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ
・シラーシュトラッセ6
同 フランツ・フアイヒトマイル
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・ムンデン

ハイマー・シュトラッセ158

㉓発 明 者 クラウス・グリヒトール
ドイツ連邦共和国6702バート・
デュルクハイム1ゼーバツヘル
・シュトラッセ96アー㉔出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルードウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシューストラッセ38

㉕代 理 人 弁理士 小林正雄

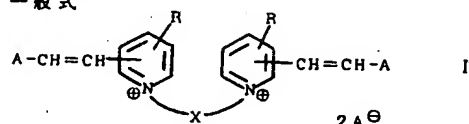
明 細 書

発 明 の 名 称

メチン染料

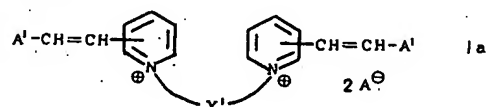
特 許 請 求 の 範 囲

1. 一般式



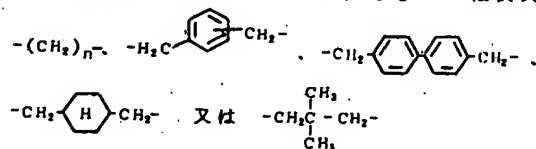
(式中Aは同一でも異なってもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^\ominus はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋原子を意味し、その際メチン基はα位又はβ位に結合している)で表わされるメチン染料。

2. 一般式



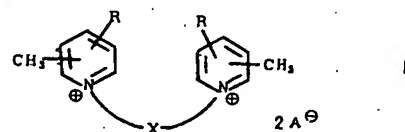
(式中A'は塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されているともよいN,N-ジ置換アミノフェニル基、イン

ドリル基又はカルバゾイル基、そしてX'は次式

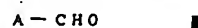


の残基を意味し、ここにnは2~10の数を意味し、 A^\ominus は前記の意味を有する)で表わされる特許請求の範囲が1項に記載の染料。

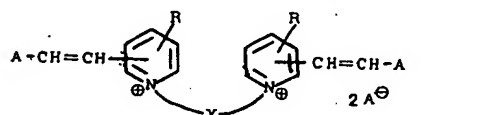
3. 一般式



で表わされる化合物を、一般式



(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合させることを特徴とする、一般式

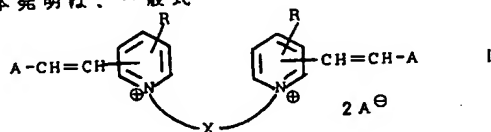


(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^{\ominus} はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又は γ 位に結合している)で表わされるメチン染料の製法。

4. 特許請求の範囲第1項に記載の化合物を紙又はアニオン性に変性された繊維の染色に使用する方法。

発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、 A^{\ominus} はアニオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状員子を意味し、その際メチン基は α 位又は γ 位に結合している)で表わされる化

合物に関する。

残基Aは、例えば下記のものである。場合に
より弗素原子、塩素原子、臭素原子、シアン基、
ニトロ基、水酸基、アルコキシカルボニル基、
場合によりN-置換されたカルバモイル基、アル
キル基、アルコキシ基、アミノ基もしくは置
換アミノ基により置換されたフェニル基、場合
によりアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カル
ボキシ基もしくは置換アミノ基により置換
されたナフテル基、ステリル基、フリル基、チ
エニル基、ビリジル基、インドリル基、ベンゾ
フリル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、
オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアゾリル
基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、
ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、ベン
ゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、カル
バゾリル基、フェノチアジニル基又はフェノキ
サジニル基。

個々の残基Aは、例えば下記のものである。
クロルフエニル基、ブロムフェニル基、シアン
フェニル基、ニトロフェニル基、メトキシカル

ボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニ
ル基、ヒドロキシルフェニル基、アミノカルボ
ニルフェニル基、ジメチルアミノカルボニルフェ
ニル基、ジエチルアミノカルボニルフェニル
基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、シ
クロヘキシルフェニル基、フェニルフェニル基、
メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブ
トキシフェニル基、フェノキシフェニル基、ア
ミノフェニル基、メチルアミノフェニル基、エ
チルアミノフェニル基、ベンジルアミノフェニ
ル基、ブチルアミノフェニル基、フェニルアミ
ノフェニル基、シアニエチルアミノフェニル基、
ジメチルアミノフェニル基、ジメチルアミノク
ロルフエニル基、ジメチルアミノメチルフェニ
ル基、ジメチルアミノメトキシフェニル基、ジ
メチルアミノニトロフェニル基、ジメチルアミ
ノカルボメトキシフェニル基、ジエチルアミノ
フェニル基、エトキシジエチルアミノフェニル
基、ジプロピルアミノフェニル基、ジ- α -ブ
チルアミノフェニル基、ジベンジルアミノフェ
ニル基、ジ- β -シアニエチルアミノフェニル

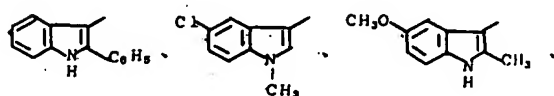
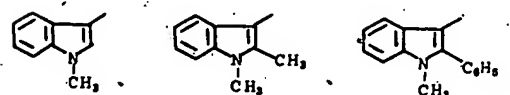
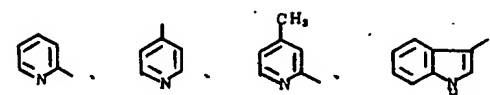
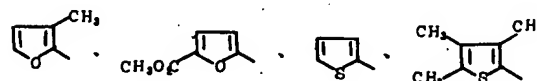
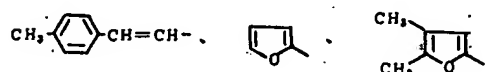
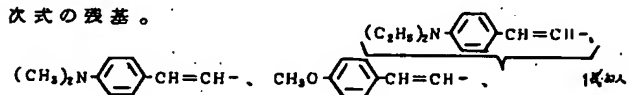
基、ジ- β -メトキシエチルアミノフェニル基、
N-メチル-N-エチルアミノフェニル基、N-
ブチル-N-メチルアミノフェニル基、N-
メチル-N-ベンジルアミノフェニル基、N-
エチル-N-メトキシベンジルアミノフェニル
基、N-シクロヘキシル-N-ベンジルアミノ
フェニル基、N- β -シアニエチル-N-ベン
ジルアミノフェニル基、N- β -エトキシエチ
ル-N-ベンジルアミノフェニル基、N- β -
メトキシカルボニルエチル-N-ベンジルアミ
ノフェニル基、ジベンジルアミノクロルフエニ
ル基、ジベンジルアミノメトキシフェニル基、
ジベンジルアミノメチルフェニル基、N-メチ
ル-N- β -シアニエチルアミノフェニル基、
N-エチル-N- β -シアニエチルアミノフェ
ニル基、N-プロピル-N- β -シアニエチル
アミノフェニル基、N-ブチル-N- β -シア
ニエチルアミノフェニル基、N-メチル-N-
 β -メトキシカルボニルエチルアミノフェニル
基、N-メチル-N- β -エトキシカルボニル
エチルアミノフェニル基、N-メチル-N- β -

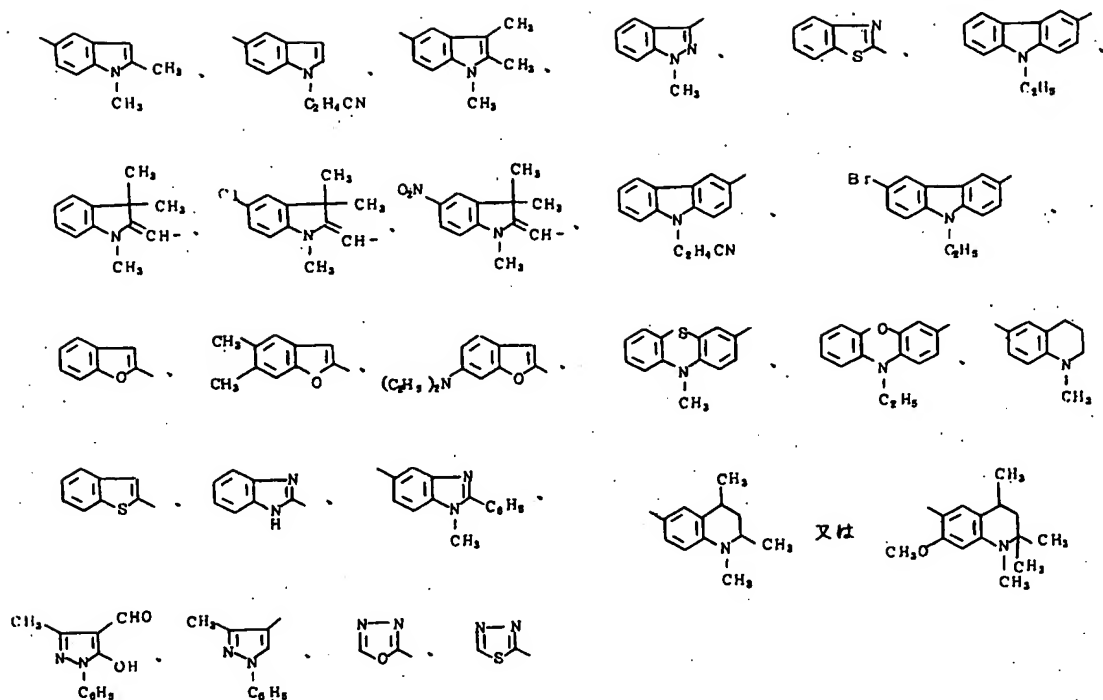
一カルバモイルエチルアミノフェニル基、 N -
 メチル- N - β -ジメチルカルバモイルエチル
 アミノフェニル基、 N -エチル- N - β -メト
 キシカルボニルエチルアミノフェニル基、 N -
 エチル- N - β -エトキシカルボニルエチルア
 ミノフェニル基、 N -エチル- N - β -カルバ
 モイルエチルアミノフェニル基、ビペリジノフ
 エニル基、ピロリジノフェニル基、モルホリノ
 フェニル基、チアモルホリノフェニル基、ビペ
 ラジノフェニル基、 N -メチルビペラジノフェ
 ニル基、 N -ベンジルビペラジノフェニル基、
 N -メチル- N -フエニルアミノフェニル基、
 N -シアンエチル- N -フエニルアミノフェ
 ニル基、ジフェニルアミノフェニル基、 N -メチ
 ル- N -4-エトキシフェニルアミノフェニル
 基、 N -メチル- N -4-メトキシフェニルア
 ミノフェニル基、 N -メチル- N -4-メチル
 フェニルアミノフェニル基、 N -メチル- N -
 2-メチルフェニルアミノフェニル基、 N -メ
 チル- N -シアンメチルアミノフェニル基、 N -
 エチル- N -シアンメチルアミノフェニル基、

N-ベンジル-N-β-シアニエチル-又は-
N-シアニメチルアミノフエニル基、N-メチル-N-β-アセトキシエチルアミノフエニル基、N-エチル-N-β-アセトキシエチルアミノフエニル基、N-ベンジル-N-β-プロポキシエチルアミノフエニル基、N-エチル-N-β-オキシエチルアミノフエニル基、N-メチル-N-β-オキシエチルアミノフエニル基、ジメチルアミノヒドロキシフエニル基、ジエチルアミノヒドロキシフエニル基、ジベンジルアミノヒドロキシフエニル基、ジメチルアミノアセチルアミノフエニル基、ジエチルアミノアセチルアミノフエニル基、N-エチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、N-メチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、N-ベンジル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、N-β-シアニエチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、N-β-メトキシカルボニルエチル-N-β-ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、N-β-オキシエチル-N-β-

ジメチルアミノエチルアミノフエニル基、
 N-β-メトキシエチル-N-β-ジメチルアミ
 ノエチルアミノフエニル基、N-エチル-N-
 β-ジエチルアミノエチルアミノフエニル基、
 N-エチル-N-β-ジベンジルアミノエチル
 アミノフエニル基、N-エチル-N-β-ビベ
 リジノエチルアミノフエニル基、N-ベンジル
 -N-β-モルホリノエチルアミノフエニル基、
 N-エチル-N-β-トリメチルアンモニウム
 エチルアミノフエニルクロリド基、N-メチル
 -N-β-トリメチルアンモニウムエチルアミ
 ノフエニルクロリド基、N-メチル-N-β-
 ジエチルベンジルアンモニウムエチルアミノフ
 エニルクロリド基、N-ベンジル-N-β-ジ
 メチルベンジルアンモニウムエチルアミノフエ
 ニルクロリド基、N-エチル-N-β-ビリジ
 ニウムエチル^{アミノフエニル}~~アミノフエニル~~クロリド基、ジメチ
 ルアミノナフチル基、ジエチルアミノナフチル
 基、ジベンジルアミノナフチル基、トリルメチ
 ルアミノナフチル基、エトキシフエニルメチル
 アミノナフチル基、ヒドロキシナフチル基、ヒ

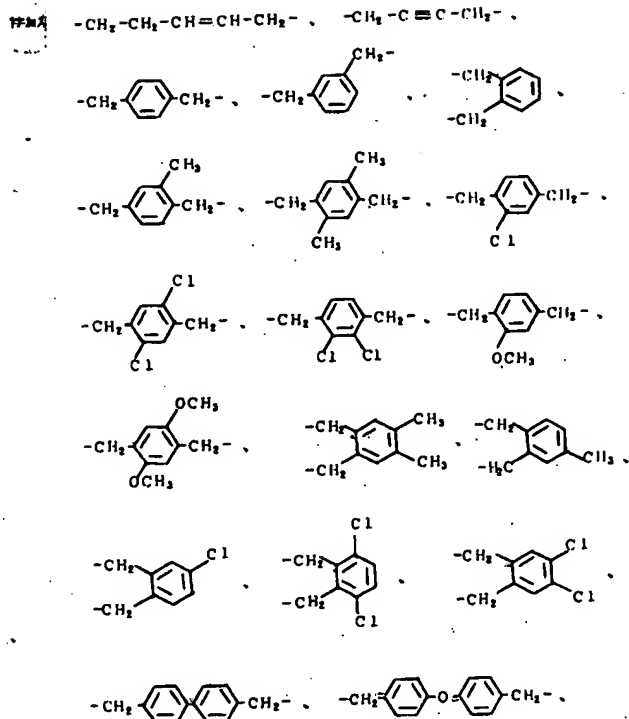
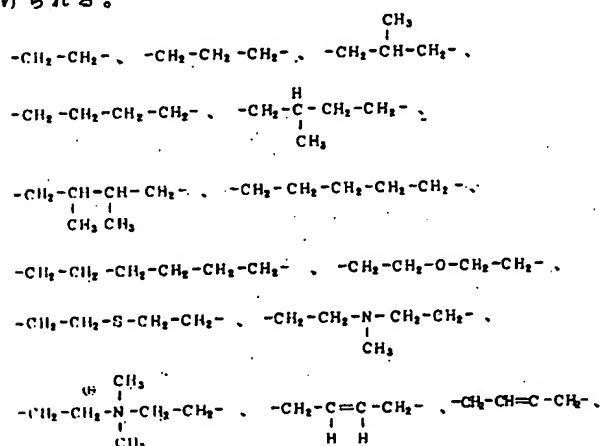
ドロキシメトキシカルボニルナフチル基、メトキシカルボニルメトキシナフチル基、ならびに次式の残基。

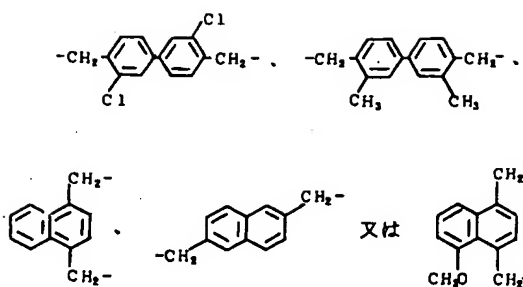




状
 格、原子 X としては、脂肪族残基ならびに芳香族残基及び異種原子を含有する残基が用いられ、例えば場合により酸素原子、基 $-NH-$ もしくは硫黄原子により中断されたアルキレン基、場合により置換されたフェニレン基、ジフェニレン基もしくはナフタレン基又は場合により異種原子を含有する飽和のシクロアルキレン基があげられる。

X のためには個々には例えば下記のものがある。

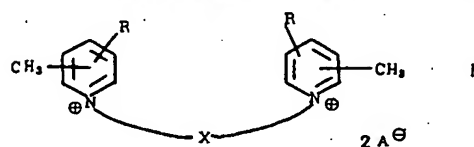




アニオン A^{\ominus} としては、例えば有機又は無機のもので、個々には例えば下記のものあげられる。弗化物、塩化物、臭化物、沃化物、過塩素酸塩、硫酸水素塩、硫酸塩、重硫酸塩、アミノ硫酸塩、硝酸塩、磷酸二水素塩、磷酸水素塩、磷酸塩、炭酸水素塩、炭酸塩、メト硫酸塩、エト硫酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩、四塩化亜鉛酸塩、硼酸塩、四弗化硼酸塩、酢酸塩、シアン酢酸塩、ヒドロキシ酢酸塩、クロル酢酸塩、アミノ酢酸塩、メチルアミノ酢酸塩、ジ-及びトリクロル酢酸塩、2-クロルプロピオン酸塩、2-ヒドロキシプロピオン酸塩、グリコール酸塩、チオグリコール酸塩、

エノキシ酢酸塩、トリメチル酢酸塩、バレリアン酸塩、パルミチン酸塩、アクリル酸塩、修酸塩、マロン酸塩、クロトン酸塩、こはく酸塩、くえん酸塩、メチレンビスチオグリコール酸塩、エチレンビスイミノ酢酸塩、ニトリロトリ酢酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、メチル安息香酸塩、クロル安息香酸塩、ジクロル安息香酸塩、オキシ安息香酸塩、アミノ安息香酸塩、フタル酸塩、イソフタル酸塩、クロルベンゾールスルホン酸塩、ベンゾールスルホン酸塩、トルオールスルホン酸塩、ビフェニルスルホン酸塩及びクロルトルオールスルホン酸塩のアニオン。

式 I の化合物を製造するためには、一般式

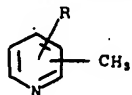


で表わされる化合物を、一般式

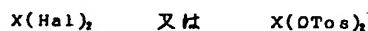


(これらの式中の各記号は前記の意味を有する)で表わされるアルデヒド又はその誘導体、例えばインモニウム塩と縮合させることができる。

式 II の化合物は、例えば一般式



(式中 R は前記の意味を有する)で表わされる化合物を、一般式



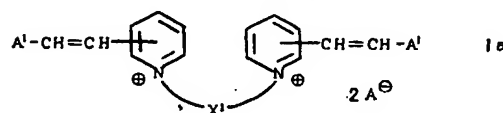
(式中 X は前記の意味を有し、Hal は塩素原子又は臭素原子、そして Tos はトリルスルホン基を意味する)で表わされる化合物と反応させることにより得られる。

反応の詳細は実施例に記載される。

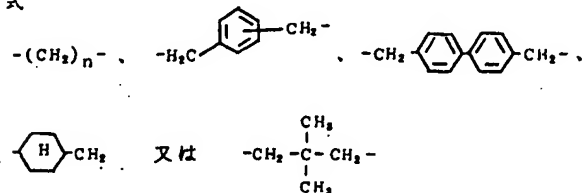
式 I の化合物は、紙又はアニオン性に変性された繊維の染色のために特に適している。紙には、普通の堅牢性を有する黄色ないし帯青赤色の染色が得られる。新規な重化された染料は、木質含有紙料及びさらし紙料への高い親和性

より優れており、すなわち染料の大部分は紙に染着する。従つて新規化合物はその使用において特に環境親和性でかつ経済的である。

特に重要な化合物は、一般式

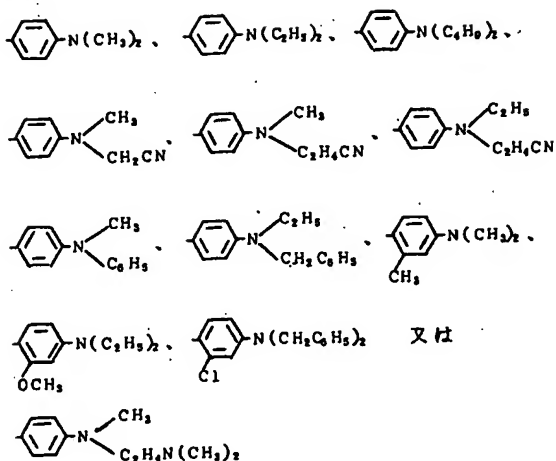


(式中 A' は場合により塩素原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換された N,N-ジ置換アミノフェニル基、インドリル基又はカルボゾリル基、そして X' は次式



の残基を意味し、ここに n は 2~10 の数を意味し、 A^{\ominus} は前記の意味を有する)で表わされるものである。

好ましいアミノフェニル基は、例えば次式の残基である。

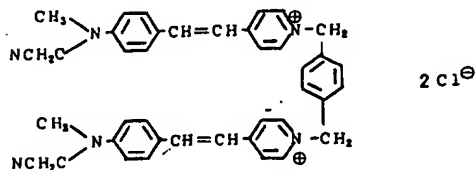


n は好ましくは 3~6 の数であり、キシリレン基の場合には p -化合物が重要である。

下記実施例中の部及び%は特に指示しない限り重量に関する。

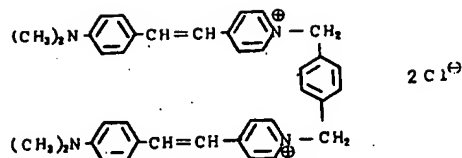
熱して還流させる。130℃で5分間煮沸したのち、四級塩の結晶化が始まる。15分間攪拌したのち冷却し、アセトン1.8で希釈する。続いて吸引ろ過すると、水に易溶性の無色の生成物150部が得られる。塩素分析：計算値19.6%、実測値18.6%。

実施例 2

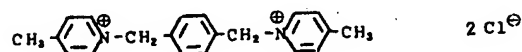


N -メチル- N -シアンメチル- p -アミノベンズアルデヒド16.2部及び実施例1からの四級塩9部を、エタノールに加熱しながら溶解する。ピペリジン0.5部を加え、1時間還流加熱し、次いでアセトンで希釈し、析出した沈殿を吸引ろ過する。この染料は木質含有紙料及びさらし紙料を橙黄色調に染色し、廃水はほとんど無色である。

実施例 1



p -ジメチルアミノベンズアルデヒド15部及び次式

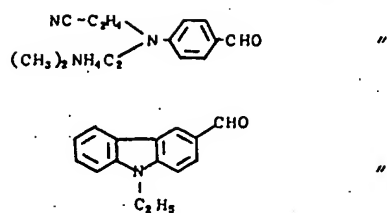
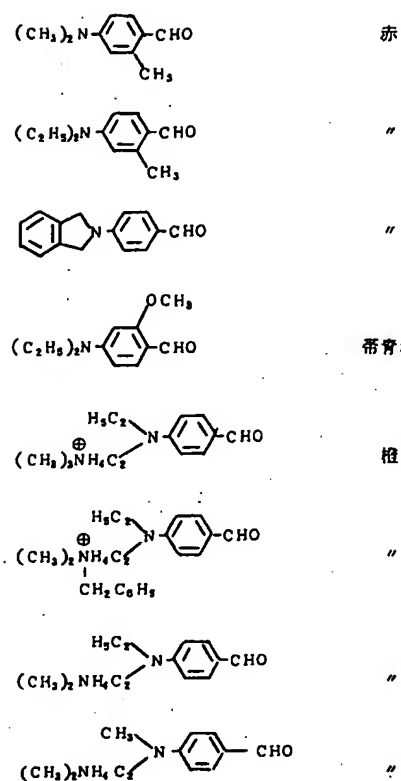


の化合物9部を、30%酢酸30部中で3時間還流下に加熱する。冷却したのち吸引ろ過し、乾燥すると、水溶性の良好な赤色の染料粉末が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロースを赤黄色調に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

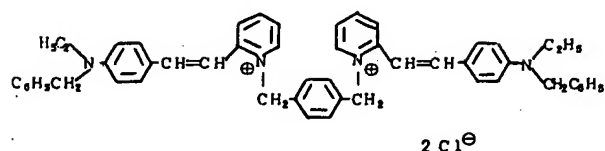
使用したメチレン活性化化合物は、次のようにして製造される。 p -キシリレンクロリド87.5部及びア-ピコリン93部をエチレングリコールモノメチルエーテル500部中で徐々に加

同様の操作により、次表に示すアルデヒドと反応させると、対応する染料が得られる。

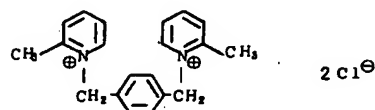
アルデヒド	色調
	帯赤黄
	"
	赤
	橙褐
	赤
	橙褐



実施例 3



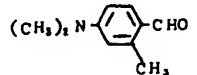
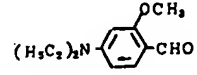
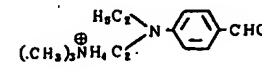
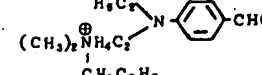
次式

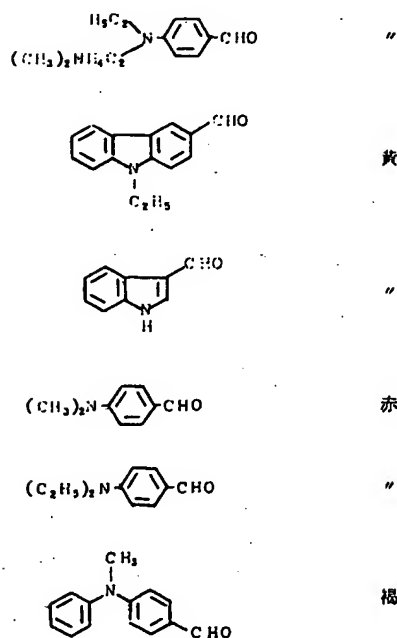


の化合物 9 部 及び N-エチル-N-ベンジル-
p-アミノベンズアルデヒド 12 部を、エチレ

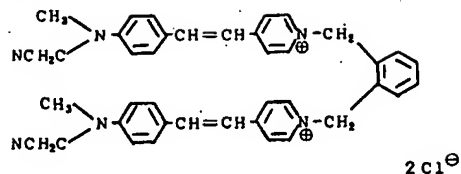
ングリコールモノメチルエーテル 2.1 部中でピ
ベリジン 0.5 部を添加して 2 時間煮沸し、液状
染料を分別する。この染料は紙を橙色色調に染
色する。使用した四級塩は、実施例 1 と同様
にして p-キシリレンクロリド及び α-ピコリン
から製造される。

次表に示すアルデヒドを用いて反応させ、そ
して縮合生成物を用いて紙を染色すると、表中
に示す色調が得られる。

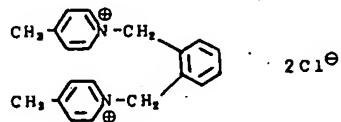
アルデヒド	色調
	橙褐
	褐
	橙
	"



実施例 4



次式



の四級塩 9 部及び N-メチル-N-シアンメチル-p-アミノベンズアルデヒド 16.2 部をエタノールに溶解し、そしてピペリジンの 0.5 部を添加したのち 2 時間煮沸する。アセトンで希釈し、吸引ろ過して乾燥したのち、融点 110~112℃ (分解) の染料 25 部が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし亜硫酸セルロースを橙色に染色する。廃水はわずかに着色しているにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引ろ過し、メタノールで洗浄して乾燥すると、染料 20 部が得られる。この染料は紙を橙色に染色する。

四級塩は次のようにして製造される。α-ピコリン 37 部及び 1,4-ジブロムブタン 43 部をエチレングリコールモノメチルエーテル 100 部中で 5 時間還流加熱する。冷却したのちアセトンで希釈し、吸引ろ過すると、融点 254~256℃ の水溶性物質 64 部が得られる。

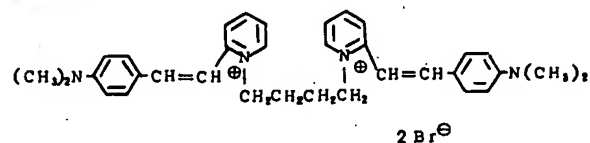
次表に、他のアルデヒドを用いた場合に得られる染料の色調を示す。

アルデヒド	色調
	橙
	黄
	"

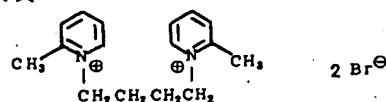
メチレン活性成分は、等モル量の α-ピコリン、ピコリド及び α-ピコリンをメチレングリコール中で反応させることにより得られる。融点 245℃ (分解)、収率 70%、塩素分析：計算値 19.6%、実測値 19%。

実施例 1 又は実施例 3 からのアルデヒドを用いると、同様の性質を有する紙用染料が得られる。

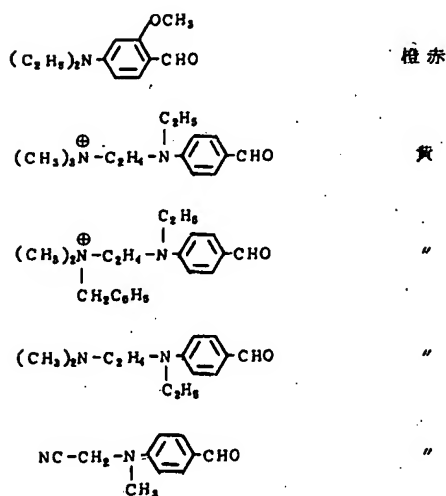
実施例 5



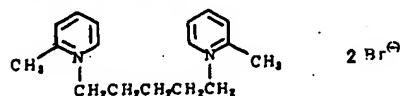
D-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15 部及び次式



の四級塩 20.1 部を、エチルグリコール 50 部中でピペリジン触媒の存在下に 1 時間還流加熱



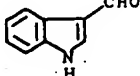
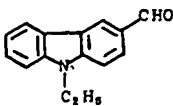




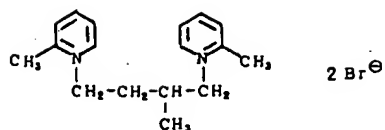
下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用技術上の性質を有する染料が得られる。



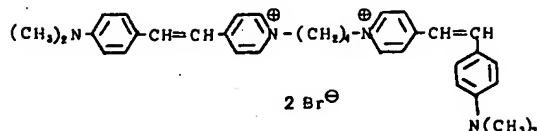
及び

次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

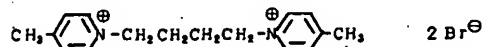
アルデヒド	色調
$(C_2H_5)_2N$ -  -CHO	赤
H_3C_2 -  -CHO $C_6H_5-CH_2$ -N	赤褐
 -CHO	黄
 -CHO C_2H_5	帯赤黄
$(H_3C)_2N$ -  -CHO OCH_3	帯青赤
$(CH_3)_2N^+-C_2H_4-N^+$ -  -CHO C_2H_5	橙



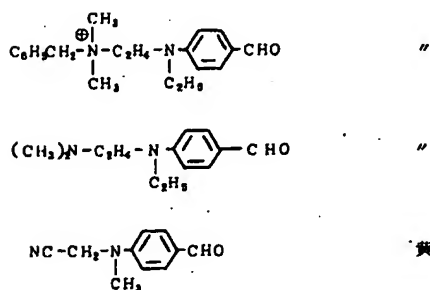
実施例 6



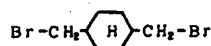
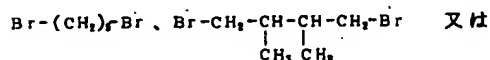
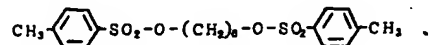
次式



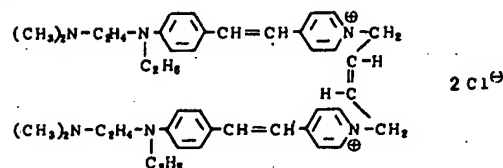
のメチレン活性化合物 20 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15 部を、ピペリジンを添加してエチレングリコール 50 部中で 5 分間還流加熱する。冷却したのを吸引ろ過すると、融点 297~299℃ の染料 20 部が得られる。この染料は、紙を良好な廃水値で赤色色調に実質染色する。



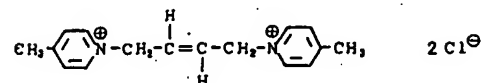
r-ピコリンの四級化のために下記の化合物を用いる場合にも、同様の性質を有する染料が得られる。



実施例 7

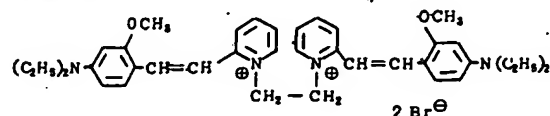


次式

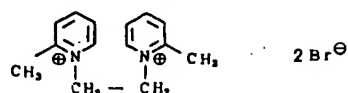


の化合物 7.8 部及び N-エチル-N-β-ジメチルアミノエチル-p-アミノベンズアルデヒド 11 部を、エタノール 50 部中でピペリジン 1 部を添加して 3 時間還流加熱し、液状染料を分別する。この染料は紙を赤色に染色する。

実施例 8



2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド 20.7部、次式



の四級塩 18.7部及びエチルグリコール 40部を、ピペリジン 2部の存在下に短時間還流加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に摩砕することにより染料を精製すると、融点 295℃(分解)の染料 14部が得られる。紙上の染色は帯青赤色である。

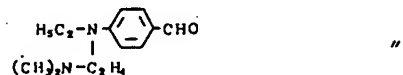
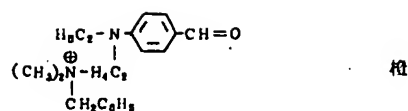
次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

アルデヒド	色調
	黄
	帯赤黄

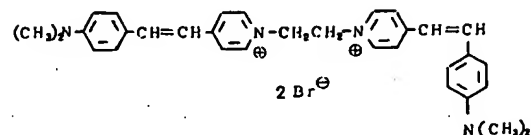
吸引ろ過し、アルコールで洗浄して乾燥すると、染料 15部が得られる。紙上の色調は帯青赤色である。

同様に示すアルデヒドも用いられる。

アルデヒド	色調
	帯青赤
	赤
	橘
	帯赤黄
	橙



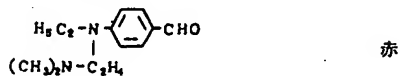
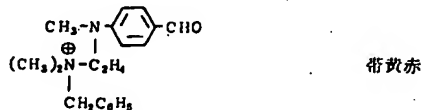
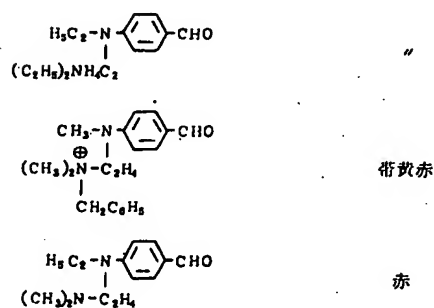
実施例 9



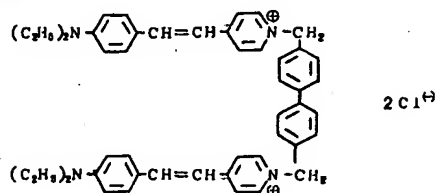
p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 15部及び次式



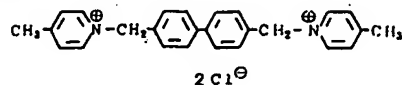
の化合物 18.7部を、エチレングリコール 40部中でピペリジン 2部と共に 1時間煮沸する。



実施例 10



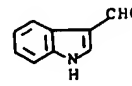
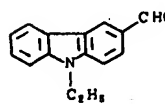
次式



の四級塩 11 部及び p-ジメチルアミノベンズアルデヒド 9 部を エタノール 50 部中で、ピペリジン 1 部を添加したのち 3 時間還流加熱する。アセトン 500 部中に注入し、吸引ろ過すると、融点 230~232℃ の染料 13 部が得られる。この染料は木質含有亜硫酸パルプ及びさらし亜硫酸パルプを赤色に染色し、両方の材料に定量的に染着する。

使用した四級塩は次のようにして製造される。4,4'-ビスクロルノニルビフェニル 126 部及び p-ニコリン 93 部を、エチレングリコールモノメチルエーテル 200 部中で徐々に 80~90℃ に加熱する。その際温度は迅速に上昇するので、熱を除去せねばならない。発熱反応の終了後、さらに 2 時間還流加熱し、冷却し、そしてアセトン 1500 部で希釈する。吸引ろ過してアセトンで洗浄すると、融点 306~308℃ の染料(化合物) 126 部が得られる。

同様にして次表に示すアルデヒドと反応させると、類似の染料が得られる。

アルデヒド	色調
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	赤
$\text{NCCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	黄褐
	黄
	黄褐

実施例 2 からのアルデヒドと下記の四級塩とから、同様に良好な直接染料が得られる。

